Über zwei

Kresyldiphenylcarbinole.

Von

Dr. Benedict Zurbriggen.

Über zwei

Kresyldiphenylcarbinole.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Benedict Zurbriggen

aus Visp.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz).

Buchdruckerei Gebrüder Fragnière.

1903.

Sonderabzug

aus den Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft
in Freiburg (Schweiz). Band II, Heft 1. 1903.

Meinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Juli 1901 bis zum Dezember 1902 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Ich erfülle hiermit eine angenehme Pflicht, diesem meinem hoch verehrten Lehrer für die Leitung der Arbeit und das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen ganz besonderen und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Auch dem Assistenten Herrn Dr. C. Herbst bin ich für seine freundlichen Ratschläge zu bestem Danke verpflichtet.

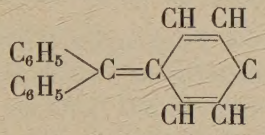
EINLEITUNG.

Das Triphenylmethan ist bekanntlich die Muttersubstanz großer und wichtiger Farbstoffgruppen: der Malachitgrünreihe, der Rosaniline, Aurine, Phtaleïne und verwandter Farbstoffe. Während nun die farbigen Derivate des Triphenylmethans seit Jahren auf das eingehendste untersucht worden sind, haben die einfachen, farblosen Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffes bis vor kurzem eine verhältnismäßig geringe Berücksichtigung erfahren. Unsere Kenntnisse über diese einfachsten Triphenylmethankörper stammen in ihren Grundzügen aus den siebenziger Jahren, nämlich aus den Arbeiten von Kekulé und Franchimont, Hemilian, Friedel und Crafts, E. und O. Fischer. Bis zum Jahre 1900 wurden dann nur vereinzelte Beobachtungen auf diesem Gebiete veröffentlicht [1]). Das wurde anders, seitdem, an der Schwelle des neuen Jahrhunderts, die klassischen Arbeiten von Gomberg [2]) über das Tri-

[1]) Vergl. die Literatur-Zusammenstellung im Lehrbuch der org. Chemie von V. Meyer-Jacobson (-Reissert), **II.**, **2**, S. 113.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 3150 (1900); Am. Chem. Journ. **25**, 317 (1901); Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 2726 (1901); **35**, 1822, 2397, 3914 (1902).

phenylmethyl erschienen, in welchen dieser Forscher nachwies, daß beim Behandeln von Triphenylchlormethan, $(C_6H_5)_3C.Cl$, mit Metallen, z. B. Zink, unter Luftabschluß an Stelle des erwarteten Hexaphenyläthans, $(C_6H_5)_3C\text{-}C(C_6H_5)_3$, das **ungesättigte** Radikal Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$-, entsteht und **als für sich existenzfähig isoliert werden kann.** Norris [1]), sowie später Kehrmann und Wentzel [2]) widersprachen zwar der Anschauung Gomberg's über die Konstitution des Triphenylmethyls, dem sie die Formel



(mit einem **zwei**wertigen Kohlenstoffatom) erteilten; doch dürfte diese Formel, der Gomberg alsbald entgegentrat, und für die ein zwingender Beweis nicht erbracht wurde, heute kaum mehr in Betracht kommen.

Zu gleicher Zeit wandte sich eine Reihe anderer Forscher dem Studium der einfachsten Triphenylmethanabkömmlinge zu: Tissier und Grignard [3]) fanden eine einfache und praktisch wertvolle Methode zur Darstellung von Triphenylcarbinol, die sich auch zur Synthese der verschiedensten Abkömmlinge desselben verwenden lässt. Sie besteht in der Einwirkung von Brombenzol (oder seinen Homologen) und Magnesiumspänen auf Benzoesäureester (oder Substitutionsprodukte desselben) und scheint in drei Phasen zu verlaufen:

---

[1]) Am. Chem. Journ. **25**, 117, auch 54 (1901).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**. 3815 (1901).
[3]) Compt. rend. **132**, 1182 (1901).

$$\text{I.}\quad C_6H_5-C\begin{cases}O\\OC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_5\\Br\end{matrix}\!\!>\!Mg = C_6H_5-C\begin{cases}OMgBr\\C_6H_5\\OC_2H_5\end{cases}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-C\begin{cases}OMgBr\\C_6H_5\\OC_2H_5\end{cases} + C_6H_5MgBr =$$

$$C_6H_5-C\begin{cases}OMgBr\\C_6H_5\\C_6H_5\end{cases} + Mg\begin{cases}Br\\OC_2H_5\end{cases}$$

$$\text{III.}\quad (C_6H_5)_3C-OMgBr + HOH =$$
$$(C_6H_5)_3C-OH + MgO + HBr.$$

Das Verhalten des Triphenylcarbinols, das in vieler Hinsicht recht merkwürdig ist, wurde von Herzig und Wengraf [1]) untersucht in der Hoffnung, dabei zur Erklärung gewisser auffallender Reaktionen von (Anhydriden von) Polyoxytriphenylcarbinolen zu gelangen, mit denen sich die Genannten bereits früher beschäftigt hatten.

Bistrzycki und Herbst [2]), die in unerwarteter Weise das p-Oxytriphenylcarbinol erhalten hatten, studierten dieses genau, sowohl im Vergleich mit dem Triphenylcarbinol selbst, wie auch im Hinblick auf die Polyoxyderivate des letzteren.

v. Baeyer und Villiger [3]) veröffentlichten wichtige Untersuchungen über die Aktivität der Hydroxylgruppe im Triphenylcarbinol und über seinen basischen Charakter. Die Mineralsäureester desselben bezeichnen sie als Carboniumsalze, deren Natur als Elektrolyte von Walden [4]) nachgewiesen wurde.

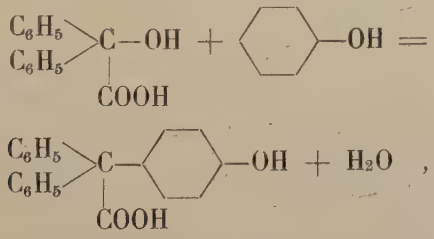
---

[1]) Monatsh. f. Chem. **22**, 601 (1901).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3073 (1901); **35**, 3133 (1902).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1189, 3013 (1902).
[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 2018 (1902).

Ullmann und Borsum [1]) entdeckten eine interessante Bildung von Hexaphenyläthan bei der Reduktion von Triphenylcarbinol oder Triphenylchlormethan.

Den zum Teil sehr reichen Inhalt aller citierten Abhandlungen hier ausführlicher wiederzugeben, würde zu weit führen [2]). Ihre Beziehungen zu der vorliegenden Arbeit werden im experimentellen Teile an den entsprechenden Stellen diskutiert werden. Nur über eine von ihnen sei es gestattet, eingehender zu berichten, nämlich über die von A. Bistrzycki und C. Herbst ausgeführte Untersuchung, da die nachfolgende Experimentalarbeit an diese anknüpft.

Im Jahre 1901 teilten Bistrzycki und Nowakowski [3]) mit, daß die Benzilsäure sich mit Phenolen in Benzollösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid ungemein leicht kondensiert, indem in manchen Fällen p-Oxytriphenylessigsäuren, in anderen Fällen die Lactone von o-Oxytriphenylessigsäuren gebildet werden. Mit Phenol verläuft die Reaktion ausschließlich im ersteren Sinne, entsprechend dem Schema :



während z. B. beim m-Kresol die Kondensation nach beiden Richtungen vor sich geht :

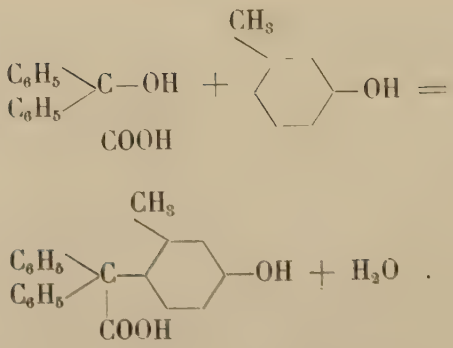
---

[1]) Ebenda **35**, 2877 (1902).

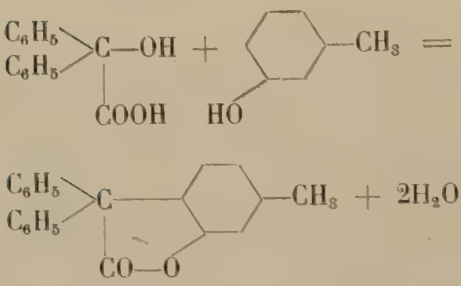
[2]) Da die vorliegende Arbeit Ende 1902 abgeschlossen wurde, ist auch die Literatur nur bis dahin berücksichtigt worden.

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3063 (1901).

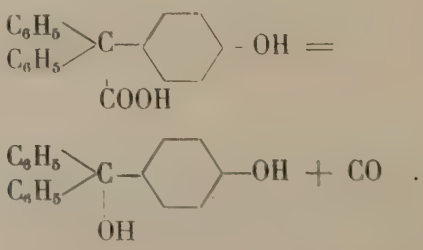
I.



II.

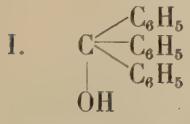


Bei der näheren Untersuchung der so erhaltenen p-Oxytriphenylessigsäure machten Bistrzycki und Herbst die höchst überraschende Beobachtung, daß die Säure äußerst leicht und fast quantitativ **Kohlenoxyd** abspaltet, wenn sie in konzentrierter, kalter Schwefelsäure gelöst wird. Das Abspaltungprodukt erwies sich als p-Oxytriphenylcarbinol:

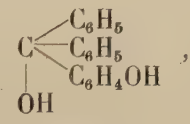


Das nächste Interesse dieses Oxycarbinols lag in seinem Vergleich mit dem Aurin und Benzaurin einerseits, dem Triphenylcarbinol anderseits.

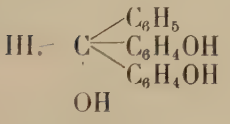
Diese vier Verbindungen lassen sich in folgende Reihe ordnen :



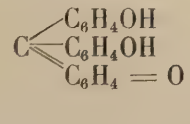
I. Triphenylcarbinol ,



II. Oxycarbinol ,



III. Benzaurin ,



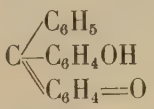
IV. Aurin .

Wie man sieht, ist die Analogie zwischen dem Benzaurin und dem Aurin keine vollständige, weil das Aurin nach der herrschenden, von Caro und Graebe[1]) begründeten Anschauung, als chinoïdes inneres Anhydrid eines p_3-Trioxytriphenylcarbinols, das Benzaurin dagegen als nicht anhydrisiertes p_2-Dioxycarbinol erscheint. Zwar steht letztere Annahme im Widerspruch mit der gegenwärtig geltenden Theorie[2]) über die Ursache der Färbung organischer Verbindungen, insofern die obige Formel des ziegelroten Benzaurins keine Gruppe enthält, die man als chromophor (farbengebend) betrachten könnte. Im dunkelroten Aurin schreibt man bekanntlich der chinoïden Atomgruppierung die Rolle des Chromophors zu. Um eine Analogie in der Formel beider

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1119 (1878).

[2]) O. N. Witt, Ber. d. D. chem. Ges. **9**, 522 (1876); vergl. dessen Buch : Chemische Technologie der Gespinnstfasern, S. 360.

Verbindungen herzustellen, hat Doebner, der Entdecker des Benzaurins, es anfänglich [1]) als nach dem Schema



konstituiert betrachtet, wie man es noch heute in manchen Lehrbüchern angegeben findet. Allein später [2]) hat Doebner dieser Formel ausdrücklich widersprochen, da sie experimentell nicht begründet ist, namentlich mit dem analytischen Befunde im Widerspruch steht. Solange letzterer nicht beseitigt ist, kann die sonst sehr wahrscheinliche chinoïde Formel des Benzaurins nicht aufrecht erhalten werden.

Um so interessanter gestaltet sich nun die Frage nach der Ursache der Färbung des p_2-Dioxytriphenylcarbinols und mit Rücksicht hierauf die weitere Frage: Wie ist das p-Monooxytriphenylcarbinol gefärbt?

Das von Bistrzycki und Herbst erhaltene Rohprodukt erscheint als flockiger, orange gefärbter Niederschlag, der auch bei einmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure seine Färbung beibehält. Wiederholt man aber das Umkrystallisieren der Substanz mehrere Male, so gelangt man schließlich (etwa beim sechsten Male) zu nahezu farblosen Krystallen (Täfelchen), die unter dem Mikroskop gar keine Färbung erkennen lassen, während sie makroskopisch als schwach gelbliches Pulver erscheinen.

Schneller und mit geringerem Verlust erhält man die Verbindung im fast farblosem Zustande, wenn man das Rohprodukt acetyliert, das farblose Acetylderivat

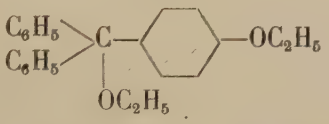
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1467 (1879).
[2]) Ann. d. Chem. **257**, 70, Anm. 1 (1890).

umkrystallisiert, mit Alkali verseift, die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure ansäuert und den ausfallenden Niederschlag einmal aus Essigsäure + Wasser umkrystallisiert.

Die festen Alkalisalze des p-Oxytriphenylcarbinols sind völlig ungefärbt, während die des Benzaurins als violettrot beschrieben werden.

In chemischer Hinsicht ähnelt das Oxycarbinol dem Triphenylcarbinol, wie auch dem Benzaurin insofern, als sich das Carbinolhydroxyl der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unzugänglich erweist. Dagegen läßt es sich mit Äthyljodid und Alkali alkylieren, so daß also ein Diäthylprodukt:



erhalten wird. Triphenylcarbinol ist gleichfalls alkylierbar und zwar schon durch Kochen mit 3-prozentiger, alkoholischer Salzsäure (Herzig und Wengraf l. c. pg. 610). Über **direkt** dargestellte Alkylderivate der Benzaurine ist nichts bekannt [1]).

Diese Verhältnisse erinnern in gewissem Sinne an die Beobachtungen von Graebe und Eichengrün [2]) bei Oxybenzophenonen, sowie von Herzig [3]) und Dreher und v. Kostanecki [4]) bei Oxyxanthonen. Die genannten Forscher haben im Gegensatz zu dem oben

---

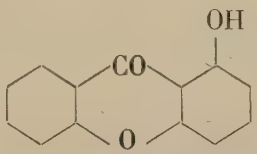
[1]) Vergl. das Phenyldi-p-anisylcarbinol von v. Bayer u. Villiger, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3027 (1902).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 967 (1891); Ann. der Chem. **269**, 297 (1892); vergl. auch Ann. der Chem. **318**, 368 (1901).

[3]) Monastsh. f. Chem. **5**, 72 (1884) und **12**, 163 (1891).

[4]) Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 76 (1893).

Mitgeteilten gefunden, daß es Phenolhydroxyle gibt, welche zwar acetylierbar, aber mit Alkyljodid und Alkali nicht oder nur sehr schwierig alkylierbar sind, und zwar sind das bei den Oxyxanthonen nach Dreher und v. Kostanecki solche Hydroxyle, die den Carbonylgruppen benachbart sind, z. B.:



Eine ganz überraschende Verschiedenheit stellten Bistrzycki und Herbst zwischen dem Monoäthyläther des Triphenylcarbinols, $(C_6H_5)_3C.OC_2H_5$, und dem Diäthyläther des Oxytriphenylcarbinols fest. Kocht man nämlich den esteren Äther mit Essigsäureanhydrid, so wird nach Herzig und Wengraf[1]) die Äthylgruppe durch die Acetylgruppe verdrängt, indem der Essigsäureester des Triphenylcarbinols, $(C_6H_5)_3C.O.COCH_3$, ensteht, welcher äußerst leicht — schon bei längerer Einwirkung der Luftfeuchtigkeit — in Triphenylcarbinol übergeht. Als dagegen der Diäthyläther,

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_5O.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C—OC_2H_5\ ,$$

mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig oder Acetylchlorid gekocht wurde, erhielten Bistrzycki und Herbst den Monoäthyläther des Oxytriphenyl**methans,**

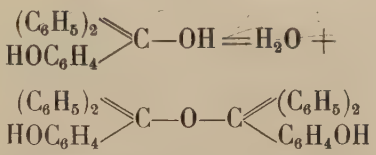
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_2H_5O.C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C—H\ .$$

---

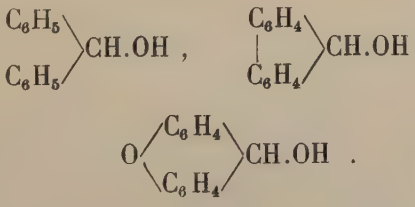
[1]) Monatsh. für Chem. **22**, 611 (1901).

Völlig gleich verhalten sich das Triphenylcarbinol, sein Oxy- und sein Dioxyderivat bei der Reduktion, indem in allen drei Fällen das alkoholische Hydroxyl ungewöhnlich leicht durch Wasserstoff ersetzbar ist.

Verschieden ist aber wieder das Verhalten des Triphenylcarbinols und des Oxycarbinols beim Erhitzen. Ersteres siedet unzersetzt über 360°. Letzteres dagegen verliert schon bei längerem Erwärmen auf 70° und zwar quantitativ Wasser, indem es in ein Anhydrid übergeht, das Bistrzycki und Herbst als ätherartig auffassen:



Diese direkte Überführung eines Alkohols in den entsprechenden Äthers ist recht auffällig, wie schon Nef [1]) für das Benzhydrol betont hat. Bis zum Erscheinen der Mitteilung von Bistrzycki und Herbst über diese Ätherbildung waren nur drei analoge Fälle bekannt, nämlich beim Benzhydrol [2]), Fluorenalkohol [3]) und Xanthydrol [4]):



---

[1]) Ann. d. Chem. **298**, 232 ff. (1897).

[2]) Linnemann, Ann. d. Chem. **133**, 14 (1865); Stobbe, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 1967, Anm. 1 (1901).

[3]) Barbier, Ann. chim. phys. (5) **7**, 507 (1876).

[4]) R. Meyer und Saul, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 1278 (1893); A. Werner, ebenda **34**, 3302 (1901).

Sehr bald darauf wurde auch beim Tetramethyldiaminobenzhydrol,

$$\begin{matrix}(CH_3)_2NC_6H_4\\(CH_3)_2NC_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CHOH\ ,$$

und zwar fast gleichzeitig von O. Fischer und K. Weiss [1]), wie auch von Möhlau und Heinze [2]) eine analoge Anhydrisierung beobachtet. Interessant ist, daß sie nach A. Werner (l. c.) beim Xanthydrol shon bei **gewöhnlicher** Temperatur verläuft.

Bistrzycki und Herbst haben die von ihnen gemachten Beobachtungen zum Teil dadurch verifiziert, daß sie sie auf das Dibromoxytriphenylcarbinol,

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\HO.Br_2C_6H_2\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!OH\ ,$$

übertrugen, welches sie aus der entsprechenden Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure,

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\HO.Br_2C_6H_2\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!COOH\ ,$$

von Bistrzycki und Nowakowski [3]) gleichfalls wieder durch Abspaltung von Kohlenoxyd vermittelst konzentrierter Schwefelsäure erhielten.

Allein es erschien durchhaus erwünscht, die aufgefundenen, zum Teil überraschenden Reaktionen des p-Oxytriphenylcarbinols auch noch an anderen Analogen desselben zu studieren. Als solche boten sich zunächst die homologen o- bezw. m-Kresyldiphenylcarbinole dar, welche aus den gleichfalls schon von Bistrzycki und

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1**, 2 (1902).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 361 (1902).
[3]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3068 (1901).

Nowakowski beschriebenen o- bezw. m-Kresyldiphenylessigsäuren voraussichtlich zu erhalten sein mußten.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich mich gern der Aufgabe unterzogen, die beiden Kresyldiphenylcarbinole darzustellen und näher zu untersuchen, worüber auf den folgenden Blättern berichtet werden soll.

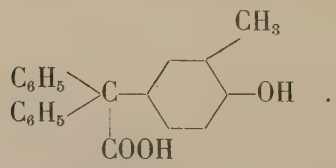
EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Ausgangsmaterialien.

Die für die vorliegende Untersuchung notwendige Benzilsäure, sowie die verwendeten Kresole (o- und m-) entstammten der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

o-Kresyldiphenylessigsäure

(3-Methyl-4-oxytriphenylessigsäure),



Die Darstellung der o-Kresyldiphenylessigsäure erfolgte genau entsprechend den Angaben von Bistrzycki und Nowakowski[1]):

12 g Benzilsäure wurden, in 133 ccm Benzol gelöst, mit 7,5 g o-Kresol und hierauf mit 5 ccm Zinntetrachlorid versetzt. Das Gemisch wurde $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade in schwachem

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3072 (1901).

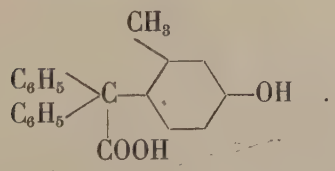
Kochen erhalten. Die Lösung färbt sich zunächst hellgelb, schließlich braunrot. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsprodukt einige Zeit mit viel Wasser durchgeschüttelt und darauf unter wiederholtem Schütteln mit verdünnter Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt. Hierdurch wird alles Zinn als Zinnsäure abgeschieden, die nach R. Fresenius[1]) in überschüssiger Sodalösung unlöslich ist:

$$SnCl_4 + 2\ Na_2CO_3 + H_2O = SnO_3H_2 + 4\ NaCl + 2\ CO_2.$$

Die Zinnsäure wird abfiltriert und das Filtrat, das aus einer wässerig-alkalischen Schicht und einer Benzolschicht besteht, vermittelst eines Scheidetrichters in diese beide Anteile getrennt. Die Sodalösung, welche die gebildete o-Kresyldiphenylessigsäure und geringe Mengen unveränderter Benzilsäure enthält, wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei fällt erstere Säure als weißer, voluminöser Niederschlag aus, der bald zu einem gelblichen Kuchen erstarrt, während die in Wasser ziemlich lösliche Benzilsäure in Lösung bleibt. Aus 50 %iger Essigsäure umkrystallisiert, wird die o-Kresyldiphenylessigsäure als etwas gelbliche Nädelchen erhalten in einer Ausbeute, die etwa 90 % der theoretisch möglichen beträgt.

m-Kresyldiphenylessigsäure

(2-Methyl-4-oxytriphenylessigsäure),



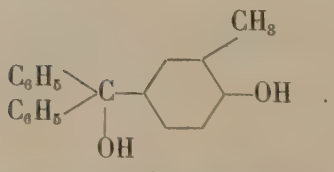
[1]) Qualitative Analyse. XVI. Aufl. S. 225.

Auch die vom m-Kresol derivierende isomere Säure wurde nach der bereits vorliegenden Vorschrift von Bistrzycki und Nowakowski gewonnen, d. h. ganz in der gleichen Weise wie die obige o-Säure. Nur wurde hier das Kondensationsprodukt 45 Minuten lang zum schwachen Sieden erhitzt, wobei es sich bald ziegelrot färbte. In diesem Falle bildet sich, wie schon Seite 9-10 hervorgehoben wurde, nicht allein die m-Kresyldiphenylessigsäure, welche beim Durchschütteln des Gemisches mit Sodalösung in diese übergeht, sondern auch das Lacton der isomeren o-Oxysäure, das, gemengt mit unverändertem m-Kresol, in der Benzolschicht gelöst bleibt und beim Verdunsten derselben als Rohprodukt erhalten wird. Die Rohsäure krystallisiert aus Alkohol in weißen, gut ausgebildeten Nädelchen vom Schmelzpunkt 212-213°. Die Ausbeute an umkrystallisierter m-Kresyldiphenylessigsäure ist wechselnd; es wurden 34 %, 37 % und 50 % erhalten.

I. Teil.

o-Kresyldiphenylcarbinol

(3-Methyl-4-oxytriphenylcarbinol),



Die o-Kresyldiphenylessigsäure wurde nun der Einwirkung von konzentrierter, destillierter Schwefelsäure unterworfen:

10 g o-Kresyldiphenylessigsäure werden allmählich mit 400 ccm destillierter Schwefelsäure übergossen. Jene färbt sich dabei sofort orangegelb und geht alsbald unter starker Gasentwicklung mit tief roter Farbe in Lösung. Läßt man die Mischung unter zeitweisem Umrühren 3-4 Stunden stehen, so wird eine ganz klare Flüssigkeit erhalten, die nun **langsam** in viel kaltes Wasser gegossen wird. Es scheidet sich ein flockiger, bräunlich gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis sich im Filtrate keine Schwefelsäure mehr nachweisen läßt. Diese Vorsichtsmaßregel ist zu beobachten, weil sich sonst der feuchte, noch viel Schwefelsäure enthaltende Niederschlag allmählich oberflächlich dunkelgrün färbt (durch Oxydation ?). Das auf porösem Ton getrocknete Rohprodukt wird aus heißer 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich der Körper in Form von glänzenden, gelben, meist zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Prismen aus, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 97-98° schmelzen, indem sie, zunächst partiell, in ein später zu beschreibendes Anhydrid (S. 42) übergehen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren steigt der Schmelzpunkt bis auf 108°, während die Färbung der Substanz merklich heller wird. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt ungefähr 80 % der theoretisch möglichen.

Die Verbindung löst sich in Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform leicht schon in der Kälte und in Benzol, Toluol beim Erwärmen. In Ligroïn ist sie auch beim Kochen nur wenig löslich.

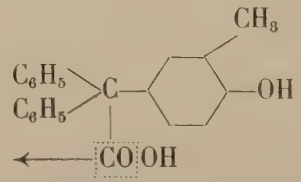
Da der Körper schon bei längerem Erwärmen auf 60° verwittert und eine wesentliche, unten zu besprechende Veränderung erfährt, wurde er im Vakuum über

Natronkalk getrocknet. Die Analyse der Verbindung, wie die fast sämtlicher in dieser Arbeit vorkommenden Substanzen, wurde mit Hilfe von Bleichromat im Sauerstoffstrome ausgeführt, da sich die Körper als meist recht schwer verbrennlich erwiesen.

0,1958 g Substanz lieferten
0,5933 g Kohlendioxyd und
0,1149 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:
C	82,64 %	82,75 %
H	6,51	6,21 %

Es ist demnach nicht daran zu zweifeln, daß die Reaktion wie bei der p-Oxytriphenylessigsäure (Seite 10) verlaufen ist und das entsprechende m-Kresyldiphenylcarbinol ergeben hat, wie es das folgende Schema andeutet:



Bei einer Darstellung dieses Carbinols wurde das sich entwickelnde Gas unter Zuhilfenahme eines Kohlendioxydstromes in einem Eudiometerrohr über konzentrierter Kalilauge gesammelt.

Bei der qualitativen Untersuchung erwies sich das Gas tatsächlich als Kohlenoxyd, da es mit nicht leuchtender Flamme brannte und einen mit Palladiumchlorür befeuchteten Papierstreifen schwärzte [1]).

---

[1]) Die quantitative Bestimmung des entwickelten Kohlenoxydgases haben Bistrzycki und Schick bei der analogen

Diese Abspaltung von Kohlenoxyd stellt eine ungemein merkwürdige Reaktion vor, für die Analoga in der Literatur kaum zu finden sein dürften [1]). Wohl ist bekannt [2]), daß die Benzilsäure beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickelt; allein diese Zersetzung ist, wie die anderer o-Oxysäuren [3]), auf die primäre Abspaltung von Ameisensäure zurückzuführen, welche sekundär in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt. Es wird mit Rücksicht auf die Seltenheit der Abspaltung von Kohlenoxyd für sich von Interesse sein, zu untersuchen, wie sich diejenigen Benzilsäurederivate gegen konzentrierte Schwefelsäure verhalten, bei welchen die alkoholische Hydroxylgruppe der Benzilsäure derart verändert ist, daß eine Abspaltung von Ameisensäure nicht zu stande kommen kann. Versuche darüber sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

Das Verhalten des o-Kresyldiphenylcarbinols entspricht dem des p-Oxytriphenylcarbinols, beziehungweise mutatis mutandis dem des Triphenylcarbinols. In verdünnter Kalilauge löst es sich beim Erwärmen. Von Ammoniak wird es nur spurenweise aufgenommen. Mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wird die Substanz zunächst tief rot gefärbt und geht dann mit orange-

---

Zersetzung der p-Tolyldiphenylessigsäure (von Bistrzycki und Wehrbein, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3080 [1901]) ausgeführt und dabei die berechnete Menge von Kohlenoxyd gefunden.

[1]) Nicht analog, aber gleichfalls höchst auffallend ist die Abspaltung von Kohlenoxyd aus den Oxalessigestern beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck W. Wislicenus, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 793 [1894]:

$$RO_2C.CH_2.CO.CO_2R = RO_2C.CH_2CO_2R + CO.$$

[2]) Klinger und Standke, Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1214 (1889).

[3]) Ann. d. Chem. **264**, 261 (1891).

roter Farbe in Lösung. In kochender verdünnter Sodalösung löst sie sich nur in geringem Grade.

Kaliumsalz.

Die Alkalisalze des Oxytriphenylcarbinols sind im Gegensatze zu denen der Benzaurine farblos (Vergl. Seite 13). Auch das aus dem o-Kresylcarbinol darstellbare Kaliumsalz ist ungefärbt. Es läßt sich leicht erhalten, wenn man das Carbinol zunächst in verdünnter Kalilauge löst und dann überschüssige, reine, konzentrierte Lauge langsam hinzusetzt. Zuerst entsteht eine Trübung, bald scheiden sich aber **farblose,** flimmernde Blättchen aus, die abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurden, wobei sie sich leicht gelblich färbten.

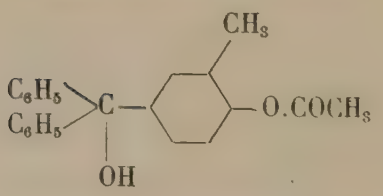
Analyse:

0,2101 g Substanz gaben
0,0541 g Kaliumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2K$:
K 11,54 %	11,89 % .

Acet-o-kresyldiphenylcarbinol

(3-Methyl-4-acetoxytriphenylcarbinol),



Um das erhaltene o-Kresyldiphenylcarbinol näher zu charakterisieren, wurde versucht, dasselbe nach der

bewährten Methode von Liebermann und Hörmann[1]) zu acetylieren.

1 g des Carbinols und 1 g frisch entwässertes Natriumacetat wurden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid wenige Minuten lang auf dem Drahtnetze gekocht. Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse zur Zersetzung des überschüssigen Anhydrids mit kaltem Wasser kräftig durchgeschüttelt und damit über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich die entstandene Acetylverbindung krystallinisch aus; sie wurde auf Porzellan getrocknet und aus wenig Eisessig umkrystallisiert, woraus sie in farblosen, kurzen Prismen erhalten wurde. Der Körper schmilzt bei 127—128°. Er löst sich schon in der Kälte in Benzol, Chloroform, Äther, Aceton, Alkohol und Eisessig. In Ligroïn ist er selbst in der Hitze schwer löslich.

Die fein gepulverte und über Natronkalk getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

I. 0,1973 g Substanz gaben
0,5736 g Kohlendioxyd und
0,1101 g Wasser.

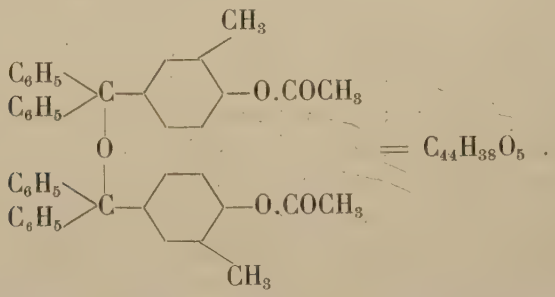
II. 0,2111 g Substanz gaben
0,6153 g Kohlendioxyd und
0,1235 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
	I.	II.	
C	79,27 %	79,49 %	79,51 %
H	6,20 %	6,49 %	6,02 %

Die Analysen zeigen, daß im Oxycarbinol nur ein Hydroxyl acetyliert worden ist. Ein Diacetylderivat, $C_{24}H_{22}O_4$, würde 77,00 % C und 5,88 % H enthalten. Es

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 11, 1619 (1878).

wäre noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß bei der Reaktion das Phenolhydroxyl acetyliert, das Carbinolhydroxyl dagegen zur Bildung eines Äthers durch direkte Wasserabspaltung zwischen zwei Molekülen verwendet worden sei, indem eine Verbindung von folgender Formel entstanden wäre :



Allein die Analyse schließt das Vorliegen solch' eines diacetylierten Anhydrids aus, da sich für dasselbe 81,73 % C und 5,88 % H berechnen würden.

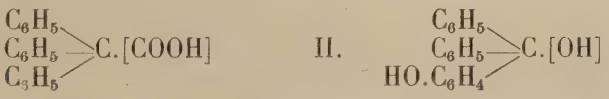
Auch die Frage, welches der beiden Hydroxyle des Kresyldiphenylcarbinols acetyliert worden sei, ist leicht zu beantworten. Da das Acetylprodukt in verdünnten, wässerigen Alkalilaugen selbst bei schwachem Anwärmen unlöslich ist, ist anzunehmen, dass das Phenolhydroxyl acetyliert worden ist. Daß das Carbinolhydroxyl unverändert bleibt, ist zwar an sich merkwürdig, doch war es zu erwarten, da nach Hemilian [1]) auch das Triphenylcarbinol selbst beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat keine faßbare Acetylverbindung liefert und das mit Acetylchlorid möglicherweise [2]) entstehende Acetylprodukt so unbe-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1207 (1874).

[2]) Vergl. auch Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. **22**, 612 (1901), und Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 1835 (1902).

ständig ist, daß es beim Digerieren mit Wasser rasch in die Komponenten gespalten wird. Auch bei der Acetylierung des Oxytriphenylcarbinols und des p_2-Dioxytriphenylcarbinols [1]) bleibt das Carbinolhydroxyl unverändert. Über den eigentlichen Grund dieser auffallenden Indifferenz läßt sich nichts Sicheres angeben. Bistrzycki und Herbst sagen darüber [2]):

« Wenn, wie erörtert wurde [3]), die Carboxylgruppe in den triarylierten Säuren, z. B. in der Triphenylessigsäure (I), einen besonderen, merkwürdig schwach sauren Charakter annimmt, so erscheint es nicht sehr sonderbar, daß auch das Carbinolhydroxyl des analog gebauten Oxytriphenylcarbinols (II)



irregulär funktioniert, was vielleicht in beiden Fällen auf sterische Ursachen zurückzuführen ist [4]). »

Herzig und Wengraf (l. c. p. 605) glauben, daß sich das nicht nur beim Acetylieren anormale Verhalten des Hydroxyls im Triphenylcarbinol, wenn überhaupt, so doch nur außerordentlich schwierig von einer einheitlichen Formel aus erklären läßt. « Es wird sich daher vielleicht empfehlen, auch beim Triphenylcarbinol selbst zwei tautomere Formen anzunehmen. Wollte man dies umgehen, so müßte man in diesem Körper einen Hydroxylrest sui generis annehmen, der in seinen Eigen-

---

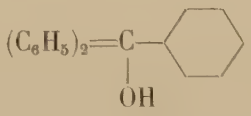
[1]) Doebner, Ann. d. Chem. **217**, 229 (1883). Vergl. auch Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. **22**, 607 (1901.)

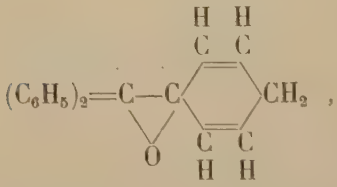
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3076 (1901).

[3]) Vergl. Bistrzycki und Wehrbein, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3079 (1901).

[4]) Vergl. Bistrzycki in der Inaug.-Dissertation von R. Geipert, Freiburg (Schweiz). **1900**, S. 15-16.

schaften an verschiedene Körperklassen erinnert und sich mit keiner der bekannten Arten von Hydroxylgruppen in Einklang bringen läßt....». Herzig und Wenger af schlagen dann für das Triphenylcarbinol die folgenden beiden Formeln (als tautomere Formen) vor :

I.  und

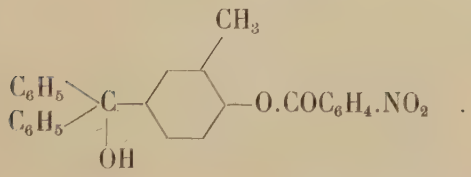
II.  ,

indem sie bemerken : « Wir können uns nicht verhehlen, daß sich die Beweise für die Formel II schwer werden erbringen lassen, da wir über das Verhalten derartiger Verbindungen nur Vermutungen aufstellen können. »

Es sei übrigens bemerkt, daß v. Baeyer und Villiger, welche ganz neuerdings wieder die Formel des Triphenylcarbinols diskutierten, die alte Formel I des Triphenylcarbinols beibehalten. Da diese Forscher einen basischen Charakter der Gruppe $(C_6H_5)_3C$ konstatiert haben — welcher auch aus den Seite 8 erwähnten Beobachtungen von Walden folgt — ist das Verhalten des Carbinolhydroxyls noch auffallender geworden. Man sollte meinen, daß es wegen seiner Bindungen an einen basischen Rest der Acetylierung besonders leicht zugänglich wäre, während gerade das Gegenteil der Fall ist.

m-Nitrobenzoyl-o-kresyldiphenylcarbinol

(3-Methyl-4-[m-nitrobenzoxy-]triphenylcarbinol),



Wenn das Carbinolhydroxyl des o-Kresyldiphenylcarbinols sich sogar in saurer Lösung der Acylierung entzogen hatte, so war vorauszusehen, daß das in alkalischer Lösung erst recht der Fall sein würde. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt Diese Acylierung wurde nach der Methode von Lossen[1]) und Baumann (zumeist Schotten-Baumannsches Verfahren genannt) ausgeführt.

Zu einer Lösung von 2 g o-Carbinol in 20 ccm einer 10-prozentigen Natronlauge (etwa 8 Mol.) werden in kleinen Anteilen und unter häufigem Schütteln 3,7 g m-Nitrobenzoylchlorid (3 Mol.) hinzugesetzt. Nach einiger Zeit tritt eine schwache Erwärmung ein. Die Einwirkung wird beschleunigt, wenn man das Ganze etwas über 35° erwärmt, bei welcher Temperatur das Nitrobenzoylchlorid schmilzt. Das Reaktionsprodukt stellt eine weiße, klumpige Masse vor.

Sie wird in einem Mörser mit der Mutterlauge zerrieben, abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 80 % der berechneten. Dasselbe wird aus Benzol-Ligroïn umkrystallisiert und so in kleinen, farblosen, mikroskopischen Prismen erhalten, welche nach dem Trocknen bei 118–119° schmelzen.

---

[1]) Vergl. Ann. d. Chem. **265**, 148, Anmerk. (1891).

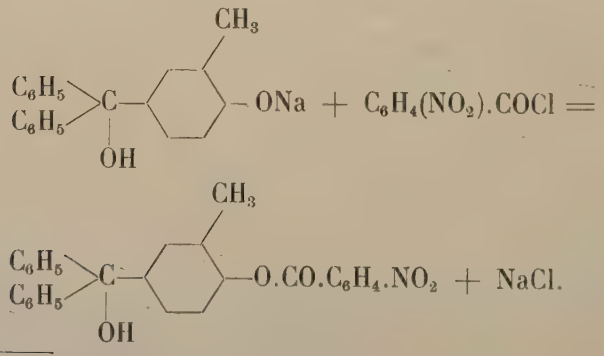
Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit denen des Acetyl-Körpers ziemlich überein ; in Ligroïn ist die Verbindung noch weniger löslich als letzterer.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Natronkalk und Paraffin [1]) getrocknet :

0,2099 g Substanz lieferten
7,4 ccm feuchten Stickstoff [2]) bei 18° und
700 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{27}H_{21}O_5N$:
N 3,68 %	3,19 %.

Wie die Analyse lehrt, ist auch hier nur **eine** Nitrobenzoylgruppe in das Oxycarbinol eingetreten, denn ein Bis-(Nitrobenzoyl-)Derivat würde 4,76 % Stickstoff enthalten. Die Unlöslichkeit der Substanz in Alkali beweist, daß es das **Phenol**hydroxyl ist, welches acyliert wurde. Die Reaktion ist somit nach folgendem Schema verlaufen :



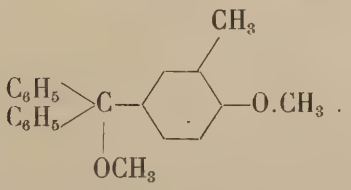
[1]) C. Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294 (1879).

[2]) Der Stickstoff wurde im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

Auf die Acylierung des o-Kresyldiphenylcarbinols mit Benzoylchlorid wurde von vornherein verzichtet, weil der Unterschied zwischen einem Mono- und einem Dibenzoylderivat durch die Analyse nicht festgestellt werden kann. Für Kohlenstoff beträgt nämlich die Differenz in der Zusammensetzung nur 0,31 % und für Wasserstoff 0,36 %, was innerhalb der Fehlergrenzen einer Analyse liegt.

Dimethyläther des o-Kresyldiphenylcarbinols

(3-Methyl-4-methoxytriphenylcarbinmethyläther),



Sowohl der Äthyläther des Triphenylcarbinols, $(C_6H_5)_3{=}C-OC_2H_5$, wie auch der Diäthyläther des p-Oxytriphenylcarbinols sind bekannt. Sie zeichnen sich, wie schon Seite 14 auseinandergesetzt wurde, durch ihr verschiedenartiges und bezüglich des Diäthyläthers ganz exceptionnelles Verhalten gegenüber kochendem Essigsäureanhydrid aus. Es wurde darum viel Mühe darauf verwendet, auch einen Diäthyläther des o-Kresyldiphenylcarbinols darzustellen, um ihn mit seinem niedrigeren Homologen zu vergleichen. Die Alkylierung wurde sowohl nach der gewöhnlichen Methode: Erhitzen der Substanz mit Äthyljodid, Alkali und Alkohol im Einschlußrohre, als auch durch mehrstündiges Kochen dieses Gemisches im Rundkolben unter Quecksilberverschluß angestrebt. Beide Versuche führten jedoch zu negativen Resultaten, da der wohl entstandene Äther

nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch eine analog geleitete Methylierung lieferte kein faßbares Produkt. Dagegen hatte eine andere Methylierungsmethode Erfolg:

Der Diäthyläther des p-Oxytriphenylcarbinols entsteht nämlich nach Bistrzycki und Herbst nicht allein mit Hilfe von Äthyljodid und Alkali, sondern auch, wenn man eine Lösung des Oxycarbinols in Äthylalkohol mit Salzsäuregas sättigt, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals Chlorwasserstoff einleitet, wobei sich der Diäthyläther ausscheidet. Daß auf diesem Wege das Carbinolhydroxyl äthyliert würde, war nach ähnlichen Beobachtungen von Herzig und Wengraf beim Triphenylcarbinol zu erwarten; bemerkenswert aber ist, daß auch das Phenolhydroxyl unter diesen Umständen der Äthylierung unterlag, was für einkernige Phenole bisher nicht bekannt war. Rischofski[1]) hat vielmehr festgestellt, daß Phenol, Resorcin, Hydrochinon und Pyrogallol, mit (wässeriger) Salzsäure und Alkohol im Rohr auf 150–200° erhitzt, unverändert bleiben, während nach Liebermann und Hagen[2]) die beiden Naphthole unter diesen Umständen zum großen Teile (α- zu 45 p Ct. und β- zu 60 p Ct. bei 7stündigem Erhitzen) äthyliert werden. Übrigens haben Bamberger und Brun[3]) vor kurzem gefunden, daß gewisse Phenole durch Erwärmen in äthylalkoholischer Schwefelsäure äthyliert werden können. Aus dem Hydrochinon wurde auf diese Weise der Monäthyläther erhalten, allerdings in unbefriedigender Ausbeute.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1429 (1882).

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **15**, 1428 (1882).

[3]) Nach gefälliger Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. Bamberger. Vergl. J. Brun, Inaug.-Dissertat. Zürich, 1902. Seite 30 und 58.

Demgemäß wurde auch das o-Kresyldiphenylcarbinol in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und diese Lösung bei Zimmertemperatur mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wobei sich die anfangs hellrote Flüssigkeit sofort tief dunkel färbte. Dann wurde dieselbe bis zum Verschwinden der Salzsäuredämpfe auf dem Wasserbade erwärmt and nach dem Abkühlen nochmals mit Salzsäuregas gesättigt. Es schied sich ein dunkles Rohprodukt von harziger Konsistenz ab. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit davon abdekantiert und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. So wurden weiße, teilweise zu Aggregaten vereinigte, mikroskopische Täfelchen erhalten, die bei 91—92° schmelzen. Sie lösen sich in Benzol, Äther, Ligroïn in der Kälte, sowie in Alkohol und Eisessig leicht beim Erwärmen. In Methylalkohol sind sie in der Kälte sehr wenig, dagegen beim Kochen löslich. Von verdünntem Alkali wird der Körper nicht aufgenommen.

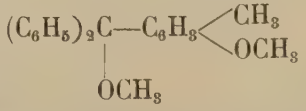
Da O. Fischer[1]) neuerdings gefunden hat, daß die Methyläther von substituierten Triphenylcarbinolen gegen Säuredämpfe ungemein empfindlich sind, wurde die Verbindung nicht über Schwefelsäure, sondern im Vakuum über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann analysiert:

0,1965 g Substanz lieferten
0,5977 g Kohlendioxyd und
0,1256 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_2$:
C	82,96 %	83,01
H	7,10 %	6,91.

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 3356 (1900). Vergl. auch Herzig und Wengraf, Monatsh. f. Chem. **22**, 603 (1901).

Die berechneten Zahlen entsprechen dem Dimethyläther,



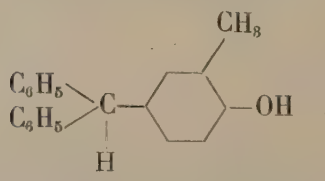
Für einen Monomethyläther sind 82,89 % Kohlenstoff und 6,57 % Wasserstoff erforderlich.

Man sieht also, daß durch die bloße Analyse keine Entscheidung darüber getroffen werden kann, ob ein Mono- oder ein Dimethyläther vorliegt. Es scheint naheliegend, diese Entscheidung durch eine Methoxylbestimmung nach Zeisel herbeizuführen. Doch haben Bistrzycki und Herbst[1]) konstatiert, daß diese sonst so brauchbare Methode bei den untersuchten Dialkyläthern der Oxytriphenylcarbinole schwankende Resultate gibt.

Man wird also die Natur des in Rede stehenden Methylierungsproduktes, das vorläufig, mit Rücksicht auf das analog dargestellte Diäthylprodukt von Bistrzycki und Herbst, als Dimethyläther bezeichnet werden soll, durch ein eingehenderes Studium seines chemischen Verhaltens feststellen müssen. Da der Körper nachträglich, nach dem Abschluß der vorliegenden Arbeit erhalten worden ist, steht diese Untersuchuug noch aus.

o-Kresyldiphenylmethan

(3-Methyl-4-oxytriphenylmethan),



[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3140 (1902).

Das o-Kresyldiphenylcarbinol wurde jetzt auf sein Verhalten bei der Reduktion untersucht, wobei nach der Vorschrift verfahren wurde, die Herzig und Wengraf [1]) für die Reduktion des Triphenylcarbinols selbst angegeben haben, und die sich auch schon beim p-Oxytriphenylcarbinol bewährt hatte.

5 g des Kresylcarbinols werden in 100 ccm Eisessig gelöst. Die so erhaltene tief rote Lösung wird am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 10 g geraspeltes Zink in mehrern Anteilen zugesetzt. Bald verschwindet die rote Färbung, die Lösung wird gelblich, bis sie nach ungefähr zweistündigem, ziemlich starkem Kochen völlig entfärbt wird. Die Flüssigkeit wird jetzt noch warm vom überschüssigen Zink abfiltriert und mit Wasser versetzt. Die dabei entstehende weiße Fällung verwandelt sich bald in eine ölige Schicht, die nach dem Abgießen der Mutterlauge aus Eisessig unter Zusatz von Wasser krystallisiert wird. Dabei scheidet sich der Körper in farblosen, ziemlich großen, gut ausgebildeten Krystallen aus.

Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt etwa 4,15 g, entsprechend 87 % der theoretischen. Die Verbindung löst sich schon in der Kälte in Äthylalkohol, Methylalkohol, Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und beim Erwärmen auch in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 100°.

Die Analyse des im Vakuum über Natronkalk getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

0,1765 g Substanz lieferten
0,5652 g Kohlendioxyd und
0,1088 g Wasser.

---

[1]) A. a. O. S. 613.

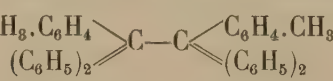
	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
C	87,34 %	87,59 %
H	6,85 %	6,60 %.

Die Analysenzahlen stimmen auf das erwartete o-Kresyldiphenylmethan.

Dasselbe löst sich in normaler Kalilauge, besonders beim Erwärmen, und wird von Ammoniak nicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure ist es mit gelber Farbe schwer löslich.

Es sei daran erinnert, dass die Reduktion des Triphenylcarbinols verschieden verlaufen kann, nicht nur nach Herzig und Wengraf unter Bildung von Triphenylmethan, sondern, wie Ullmann und Borsum [1]) und unabhängig von ihnen Gomberg [2]) gezeigt haben, unter scheinbar wenig abweichenden Bedingungen auch unter Bildung von Hexaphenyläthan, $(C_6H_5)_3C—C(C_6H_5)_3$.

Es erhob sich daher die Frage, ob der oben beschriebene Körper wirklich o-Kresyldiphenylmethan und nicht etwa symmetrisches Di-o-Kresyltetraphenyläthan,



vorstelle.

Die Analyse würde keinen Entscheid in dieser Hinsicht liefern. Ullmann und Borsum hatten ihre Verbindung außer durch die Analyse durch eine Molekulargewichtsbestimmung charakterisiert. Eine solche erübrigte sich aber im vorliegenden Falle, da gleichzeitig mit diesen Versuchen von Bistrzycki und Vlekke im hiesigen Laboratorium das o-Kresyldiphenylmethan auch auf einem anderen Wege dargestellt worden war, welcher jeden Zweifel über seine Natur ausschloß,

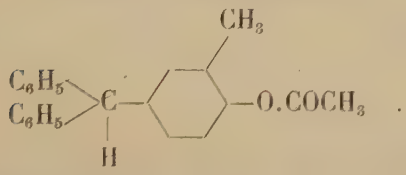
---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 2877 (1902).
[2]) Ber. d. D. chem. Ges. **35**, 3914 (1902).

nämlich durch Kondensation von Diphenylcarbinol mit o-Kresol unter Vermittlung von Zinntetrachlorid. Das so dargestellte Produkt erwies sich mit dem oben beschriebenen als identisch.

Acet-o-kresyldiphenylmethan

(3-Methyl-4-acetoxytriphenylmethan),



Das Methanprodukt wurde gleich dem Carbino acetyliert, um es näher zu charakterisieren.

1 g o-Kresyldiphenylmethan wird mit 1 g entwässertem und gepulvertem Natriumacetat und 6 ccm Essigsäureanhydrid in einem Rundkölbchen auf dem Drahtnetze kurze Zeit erhitzt. Man kocht dann den gebildeten Eisessig weg, bis das Produkt eine breiartige Konsistenz annimmt, kühlt ab und versetzt das Ganze mit Wasser. Dabei scheidet sich ein Öl aus, welches im Verlauf von 24 Stunden zu einer gelblichen Masse erstarrt, die aus Eisessig umkrystallisiert wird. Sie wird so in farblosen, zu Aggregaten vereinigten Prismen erhalten.

Die Verbindung schmilzt bei 63–64° und löst sich beim schwachen Erwärmen leicht in Äthyl- und Methylalkohol. In Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform, Ligroïn und Benzol löst sie sich schon in der Kälte. Von Kalilauge wird sie, wie zu erwarten, nicht aufgenommen.

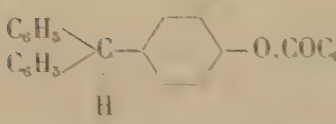
Die Analyse der im Vakuum über Natronkalk getrockneten Verbindung bestätigte den Eintritt einer Acetylgruppe:

0,1675 g Substanz gaben
0,5119 g Kohlendioxyd und
0,1004 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{33}H_{26}O_2$:
C	83,36 %	83,54 %
H	6,66 %	6,33 %.

(m-Nitrobenzoyl)-o-Kresyldiphenylmethan

(3-Methyl-4- m-nitrobenzoxy- triphenylmethan).



Auch eine Nitrobenzoylierung des o-Methans wurde nach der beim o-Carbinol angewandten Methode vorgenommen.

Dazu wurde 1 g des o-Methanproduktes in 50 ccm einer etwa 3-prozentigen Natronlauge (10 Mol.) gelöst. In einer 10 %igen Natronlauge, die zuerst zur Anwendung kommen sollte, ist der Methankörper oder vielmehr das entsprechende Natriumsalz nicht genügend löslich. Zu dieser Lösung wurden in kleinen Anteilen 2 g (3 Mol.) zerkleinertes m-Nitrobenzoylchlorid hinzugesetzt und das Gemisch unter schwachem Anwärmen auf 35° kräftig geschüttelt. Es bildet sich eine weiße, käsige Ausscheidung, die nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Sie wurde mit Eisessig aufgenommen und die Lösung über Natronkalk eingeengt, wobei sich lange, zu Rosetten gruppierte, seidenglänzende Nadeln ausschieden. Ein zweites Mal aus möglichst wenig Eisessig umkrystallisiert, wurde der Körper in kleineren,

prismatischen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen zwischen 93 und 94° schmolzen. Sie lösen sich leicht in kaltem Benzol, Chloroform, Äther, Aceton oder kochendem Alkohol, schwerer in Ligroïn. In verdünnter Kalilauge sind sie unlöslich.

Bei der Analyse der über Natronkalk im Vakuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

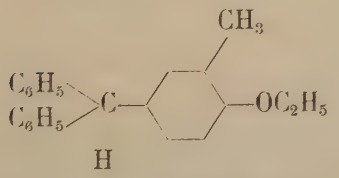
0,2480 g Substanz lieferten
7,4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und
713 mm Barometerstand,

Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{21}O_4N$:
N 3,78 %	3,31 %.

Danach liegt die erwartete Mononitrobenzoylverbindung vor.

Äthyläther des o-Kresyldiphenylmethans

(3-Methyl-4-äthoxytriphenylmethan),



Während sich dem Versuche der Alkylierung von o-Kresyldiphenylcarbinol erhebliche Schwierigkeiten entgegenstellten, ging diese Reaktion beim o-Kresyldiphenylmethan glatt vor sich.

In einer Einschlußröhre erwärmt man 1 g des o-Methankörpers mit 0,5 g festem Kali (2 Mol. [1]), 1,2 g

[1]) Hierbei ist der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds zu 15 % angenommen. Nach Krauch (Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Berlin, 1896. 3. Aufl. S. 183) beträgt er 15—20 %.

Äthyljodid (2 Mol.) und 20 ccm absolutem Alkohol in einem siedenden Wasserbade 4-5 Stunden lang. Nach dem Erkalten fügt man zu dem Rohrinhalte noch einige Tropfen Kalilauge, um etwa unveränderte Substanz in Lösung zu erhalten, worauf bei langsamem Wasserzusatz sich ein reichlicher Krystallbrei ausscheidet, der sofort abfiltriert, ausgewaschen und auf Ton getrocknet wird. Aus Alkohol umkrystallisiert, wird die Substanz in mikroskopischen, weißen, wohl ausgebildeten Prismen vom Schmelzpunkt 75° erhalten. Die Ausbeute betrug 77 % der theoretisch möglichen. Der Körper löst sich mit Leichtigkeit in allen üblichen organischen Solventien. Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung:

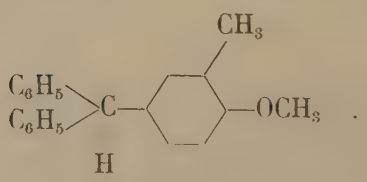
0,1641 g Substanz gaben
0,5259 g Kohlendioxyd und
0,1124 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{22}O$:
C	87,40 %	87,41 %
H	7,61 %	7,28 %.

Die Ergebnisse der Analyse im Verein mit den Eigenschaften der Substanz (Unlöslichkeit in Alkali) lassen keinen Zweifel, daß der Wasserstoff des Kresolhydroxyls durch die Äthylgruppe ersetzt worden ist.

Methyläther des o-Kresyldiphenylmethans

(3-Methyl-4-methoxytriphenylmethan),



Zum Zwecke der weiteren Charakterisierung des Methankörpers wurde in analoger Art auch die Methylierung vorgenommen und zwar unter Verwendung von 1 g des Methanderivates 0,8 g Methyljodid (1 ½ Mol.), 0,4 g festem Kaliumhydroxyd (etwa 1 ½ Mol.) und ungefähr 15 ccm Alkohol. Nach vierstündigem Erhitzen auf 100° scheidet sich auf Zusatz von einigen Tropfen Alkali und Wasser ein krystallinisches Rohprodukt in sehr guter Ausbeute ab. Die Substanz wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Es bilden sich kleine, sternförmig angeordnete, glasglänzende Prismen. Sie schmelzen bei 80–81°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des vorhergehenden Körpers analog.

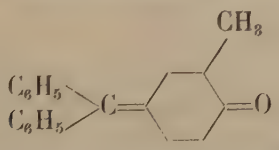
Analyse der im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung:

0,1707 g Substanz gaben
0,5466 g Kohlendioxyd und
0,1125 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O$:
C	87,33 %	87,50 %
H	7,15 %	6,95 %.

Die Indifferenz des Körpers gegen Alkali und die erhaltenen Analysenzahlen erweisen abermals die Alkylierung des Phenolhydroxyls.

7,7-Diphenyl-2-methyl-chinomethan,



Wie auf Seite 15–16 ausgeführt wurde, bildet sich aus dem Oxytriphenylcarbinol, ähnlich wie aus einigen

anderen Triphenylcarbinolen beim Erwärmen überaus leicht ein ätherartiges Anhydrid. Es wurde daher erwartet, daß das o-Kresyldiphenylcarbinol ein analoges Anhydrid liefern würde, dessen Darstellung nun angestrebt wurde.

Die fein gepulverte Substanz (etwa 1 g) wurde in einem Reagensglase, das in ein Schwefelsäurebad tauchte, langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Da die Substanz dabei teilweise wieder erstarrte, wurde die Temperatur gesteigert, bis der Körper abermals geschmolzen war, und einige Zeit auf dieser Höhe (170-180°) gehalten. Die beim Erkalten erstarrte Schmelze wurde zerkleinert und aus Alkohol umkrystallisiert. So wurden gelbe, mikroskopische, flache Prismen in ziemlich guter Ausbeute erhalten, die bei 176° schmolzen und bei der Analyse folgende Daten lieferten :

0,1888 g Substanz gaben
0,6100 g Kohlendioxyd und
0,1080 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:
C	88,12 %	88,23 %
H	6,35 %	5,88 %.

Diese Zahlen beweisen, daß die Wasserabspaltung im Sinne folgender Gleichung :

$$C_{20}H_{18}O_2 = C_{20}H_{16}O + H_2O$$

verlaufen ist.

Da dieser Befund in hohem Grade überraschend erschien mit Rücksicht auf die oben erwähnte Anhydrisierung des p-Oxytriphenylcarbinols, welche nach der Gleichung :

$$2\,C_{19}H_{16}O_2 = C_{38}H_{30}O_3 + H_2O$$

vor sich gegangen war, wurde der Versuch in der gleichen Weise wiederholt, um durch erneute Analysen des

Reaktionsproduktes seine Zusammensetzung völlig sicher zu stellen. Allein es gelang merkwürdiger Weise nicht mehr, das Produkt, die zerkleinerte Schmelze, in nennenswerten Mengen aus Alkohol zu krystallisieren, so oft auch diese Versuche angestellt wurden, bei welchen viel Zeit und Material verloren ging. Bei Anwendung von ganz kleinen Mengen Substanz (einigen Centigrammen) wurden meist Krystalle erhalten ; nahm man aber etwas mehr, so schied sich aus der alkoholischen Lösung nichts mehr aus, oder – bei Wasserzusatz — ölige Tropfen.

In der Meinung, daß bei den erneuten Versuchen infolge der ziemlich hohen Temperatur vielleicht Nebenprodukte entstanden wären, welche die Krystallisation störten, wurde versucht, die Abspaltung bei niedrigerer Temperatur durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde das fein gepulverte o-Kresyldiphenylcarbinol auf einem Uhrglase bei 55-60° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, wozu mehr als 30 Stunden erforderlich waren. Eine Steigerung der Temperatur war nicht angängig, weil sonst die Substanz bereits zu schmelzen begann. Da auch das so hergestellte Produkt sich aus Alkohol nicht umkrystallisieren ließ, wurde es direkt analysiert :

0,2028 g Substanz gaben
0,6530 g Kohlendioxyd und
0,1178 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:
C	87,82 %	88,23 %
H	6,45 %	5,88 %.

Wie man sieht, befriedigen die erhaltenen Zahlen nicht ganz. Deshalb wurde zur Sicherstellung der Wasserabspaltung eine neue gewogene Menge o-Kresyldiphenylcarbinol in eine U-Röhre gegeben und in einem

allmählich bis auf 180° gebrachten Schwefelsäurebade in einem langsamen Strom trockener Luft so lange (3-4 Stunden) erhitzt, bis ein vorgelegtes Calciumchloridrohr keine Gewichtszunahme mehr erfuhr.

1,9655 g Substanz gaben
0,1303 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2—H_2O$:
H_2O	6,62 %	6,20 %.

Die Wasserabspaltung ist also eine quantitative.

Endlich gelang es auch wieder, das Anhydrid selbst in krystallisiertem Zustande zu erhalten und durch neue Analysen die vorher gefundene Zusammensetzung zu bestätigen. Zu diesem Zwecke waren neue Mengen des Kresylcarbinols in der angegebenen Art bei 55-60° anhydrisiert worden. Das erhaltene Anhydrid erwies sich als umkrystallisierbar aus Benzol, woraus es in hell orangegelben, zu Aggregaten vereinigten, mikroskopischen Täfelchen erhalten wurde. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei Zusatz von Ligroïn noch weitere Mengen des Produktes (etwas dunkler gefärbt) aus. Doch ist die Krystallisation ziemlich verlustreich. Die Analysen der so erhaltenen Verbindung hatten folgendes Ergebnis:

I. 0,1848 g Substanz lieferten [1])
0,5970 g Kohlendioxyd und
0,1005 g Wasser.

II. 0,1998 g Substanz lieferten
0,6450 g Kohlendioxyd und
0,1062 g Wasser.

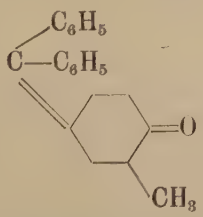
[1]) Diese Analysen wurden ausnahmsweise im Platinschiffchen ausgeführt, wobei zuerst schwach und zuletzt äußerst stark erhitzt wurde.

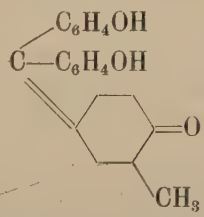
	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{16}O$:
	I.	II.	
C	88,13	88,05 %	88,23 %
H	6,04	5,90 %	5,88 %.

Das Anhydrid, dessen Zusammensetzung nunmehr als gesichert erscheint, löst sich in Benzol in der Kälte ziemlich leicht, leichter noch in Alkohol und in Eisessig. Von kochender verdünnter Kalilauge wird es nur spurenweise aufgenommen.

Auch aus Benzol krystallisiert, schmilzt die Substanz bei 176°.

Was die Konstitution dieser Verbindung betrifft, so ist die nächstliegende Annahme die, daß hier ein inneres chinoïdes Anhydrid des o-Kresyldiphenylcarbinols (I.), ähnlich der Rosolsäure [1]) (II.), vorliegt:

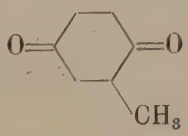
I. 

II. 

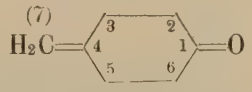
Das Anhydrid erscheint dann als das Chromogen der Rosolsäure und gewinnt dadurch ein hervorragendes Interesse. Im Sinne dieser Anschauung soll es als 7,7-Diphenyl-2-methyl-chinomethan [2]) bezeichnet wer-

[1]) Die Stellung der Methylgruppe ist willkürlich angenommen; sie könnte sich auch in einem der beiden anderen Benzolkerne befinden.

[2]) Oder Diphenyltoluchinomethan in Anlehnung an den Namen Toluchinon für die Verbindung

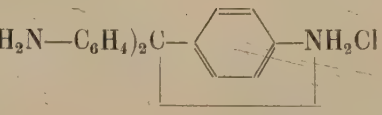


den, indem der noch hypothetische Stammkörper der ganzen Gruppe von der Formel

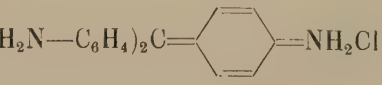


am einfachsten **Chinomethan** genannt werden dürfte. Die Bezifferung ist die ganz vor kurzem von Bistrzycki und Herbst angegebene [1]).

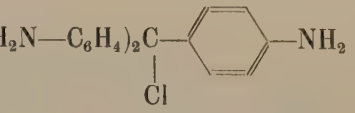
Um die Bedeutung des Diphenyl-methylchinomethans für die Theorie der Triphenylmethanfarbstoffe hervortreten zu lassen, sei an den alten Streit über die Konstitution der Fuchsine erinnert, auf welche sich die Anschauung über die Natur der Aurine gründet. Ohne auf die Begründung der einzelnen für das Parafuchsin aufgestellten Formeln näher einzugehen [2]), sei erwähnt, daß es deren drei gibt:

I. 

von E. und O. Fischer,

II. 

von Nietzki und

III. 

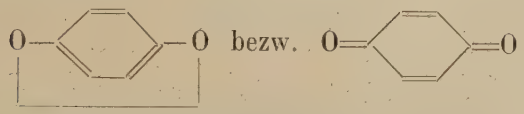
von V. v. Richter sowie Rosenstiehl.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2336 [1903].

[2]) Vergl. V. Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, **2**, 128 ff.; oder v. Georgievics, Farbenchemie, 2. Aufl. 128 ff.

Die beiden ersten Formeln haben eine fast allgemeine Anerkennung gefunden. Sie können als identisch betrachtet werden, insofern sie sich nur so von einander unterscheiden, wie die alte Schreibweise des Chinons von der neuen [1]):



Sie werden mit Rücksicht auf die Beziehung zum letzteren Körper chinoïde Formeln genannt.

Wesentlich verschieden dagegen ist die Rosenstiehl'sche Formel, welche bis in die jüngste Zeit wenig Anhänger zählte, neuerdings jedoch durch die hoch bedeutsamen Forschungen von v. Baeyer und Villiger [2]) wieder zur Diskussion gelangt ist, an der sich bereits Kehrmann [3]) und Gomberg [4]) beteiligen. Ein schwer wiegender Einwand gegen letztere Formel liegt darin, daß sie keine Atomgruppe enthält, die auf Grund unserer heutigen Kenntnisse als Chromophor betrachtet werden könnte [5]). Anderseits muß zugegeben werden, daß die chromophore Atomgruppierung, welche sich in der chinoïden Fuchsinformel findet, bisher auch nur einen hypothetischen Charakter besitzt, indem weder das entsprechende Chromogen:

,

---

[1]) E. Fischer und Jennings, Ber. d. D. chem. Ges. **26**, 2223 (1893).

[2]) Ebenda **35**, 3033 (1902).

[3]) Kehrmann und Wentzel, ebendo **34**, 3819 (1901).

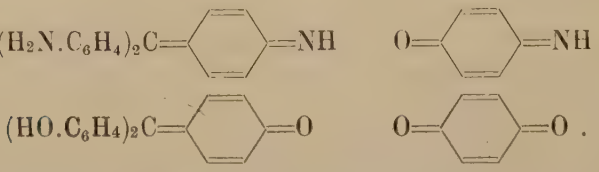
[4]) Ebenda **35**, 2407 (1902).

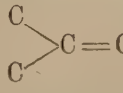
[5]) Vergl. Seite 11.

noch eine einfachere Verbindung bekannt ist, welche die Gruppe

enthält. Die Darstellung einer solchen Verbindung wäre daher als Stütze der chinoïden Formel von großer Bedeutung.

Ganz dasselbe gilt von der Auringruppe, deren Chromophor sich zu dem des Pararosanilins (in der Anhydridformel [1]) wie das Chinon zum Chinonimid verhält:



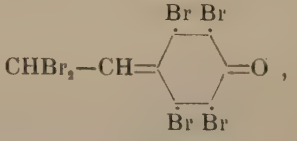
Auch vom Aurin war, als die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, das Chromogen [2] $(C_6H_5)_2C{=}C_6H_4{=}O$ ebensowenig bekannt wie eine einfachere Verbindung mit der Atomgruppierung  [3]).

---

[1]) Dieselbe wird von Hantzsch (Ber. d. D. chem. Ges. **33**, 758 [1900]) der sog. Homolka'schen Pararosanilinbase zugeschrieben.

[2]) Dieses Chromogen ist inzwischen von Bistrzycki und Herbst dargestellt worden: Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2333 (1903).

[3]) Dieser Gruppe am nächsten verwandt sind die von Zincke kürzlich studierten Derivate des Chinomethans (Methylenchinons), z. B. die Verbindung von der Formel



Vergl. Ann. d. Chem. **320**, 178 (1902).

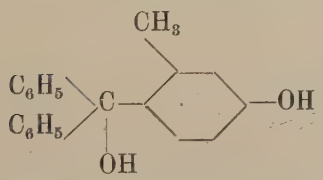
In dem oben beschriebenen Diphenyl-methyl-chinomethan liegt höchst wahrscheinlich das methylierte Chromogen der Auringruppe vor. Seine Entstehung kann als eine Stütze der Auffassung vom chinoïden Bau des Aurins (und der übrigen Triphenylmethanfarbstoffe) betrachtet werden. Selbstverständlich bedarf das Diphenyl-methyl-chinomethan noch einer eingehenderen weiteren Untersuchung. Insbesondere wird sich eine Molekulargewichtsbestimmung empfehlen, sodann das nähere Studium der chemischen Eigenschaften.

Entsprechende Versuche sind im hiesigen Laboratorium im Gange.

II. Teil.

m-Kresyldiphenylcarbinol

(2-Methyl-4-oxytriphenylcarbinol),



Die im Vorstehenden geschilderten Versuche mit dem o-Kresyldiphenylcarbinol wurden größtenteils mit dem entsprechenden m-Isomeren gleichfalls angestellt. Es ergab sich dabei von vornherein eine viel größere Schwierigkeit in der Beschaffung des Materials. Nicht nur entsteht die m-Kresyldiphenylessigsäure, wie Seite 9 und 20 erwähnt, in sehr erheblich geringerer Ausbeute als ihr o-Isomeres, sondern sie lieferte auch wieder in unvergleichlich schlechterer Ausbeute das ent-

sprechende m-Kresyldiphenylcarbinol. Während man beim o-Carbinol regelmäßig eine ungefähr 80 %ige Ausbeute bekommt, beträgt dieselbe beim m-Carbinol im besten Falle kaum 10 %, und selbst dieser geringe Ertrag ist unsicher. Öfters führt die Reaktion zu Produkten von anderen Schmelzpunkten als dem gewöhnlich beobachteten. Die folgenden Angaben können daher nur unter Vorbehalt gemacht werden, trotzdem an ihrer Sicherstellung monatelang gearbeitet wurde.

5,8 g reine m-Kresyldiphenylessigsäure [1]) wurden mit 230 ccm destillierter Schwefelsäure übergossen. Sofort war eine blutrote Färbung und eine starke Entwicklung von Kohlenoxyd zu beobachten. Nach einiger Zeit war eine tief rote Lösung entstanden, die gut abgekühlt und langsam in kaltes Wasser gegossen wurde. Der dabei abgeschiedene flockige, ziegelrote Niederschlag wurde abgesaugt und nach Entfernung der Mutterlauge (A) auszuwaschen versucht. Dabei löste sich der Niederschlag größtenteils wieder auf; beim Versetzen des Waschwassers mit Salzsäure oder Schwefelsäure fiel wieder ein ziegelrotes Produkt aus. Aus der ersten Mutterlauge A schied sich nach 1-2tägigem Stehen ebenfalls ein krystallinischer Körper ab. Die Bildung dieser Produkte wird weiter unten erklärt werden.

Der beim Auswaschen zurückgebliebene Niederschlag (3,2 g) wurde auf seine Reinheit geprüft.

In verdünnter Kalilauge löst er sich nicht vollständig. Aus der filtrierten alkalischen Lösung wurde bei Zusatz von verdünnter Salzsäure [2]) ein rotes Produkt

---

[1]) Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3070 (1901).

[2]) Nachträglich wurde festgestellt, dass bei Anwendung von verdünnter Essigsäure ein viel helleres Produkt ausfällt.

(2 g) abgeschieden, das dann getrocknet, in Eisessig gelöst und abermals mit Wasser ausgefällt wurde. Nachdem es auf porösem Ton getrocknet worden war, wurde es in Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten dieser Lösung an der Luft wurde endlich ein krystallinisches Produkt (etwa 0,5 g) erhalten, das, mit Benzol ausgewaschen, aus flachen, meist zu Büscheln vereinigten, farblosen Prismen besteht, die allmählich eine gelbliche Farbe annehmen.

Der Körper schmilzt bei 84–85°. Er ist in Alkohol, Chloroform, Eisessig in der Kälte löslich. In Benzol löst er sich beim Erwärmen und in Ligroïn sehr schwer. Beim Erhitzen löst sich die Verbindung in verdünnter Kalilauge und wird von kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit tief roter Farbe gelöst.

Das Produkt wurde im Vakuum über Paraffin und Natronkalk bis zum konstanten Gewicht getrocknet und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

0,1630 g Substanz gaben
0,4966 g Kohlendioxyd und
0,0972 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:
C	83,09 %	82,75 %
H	6,62 %	6,21 %.

Bessere Analysenzahlen als die vorstehenden zu erhalten, gelang nicht. Möglicherweise anhydrisiert sich der Körper ein wenig (vergl. Seite 43). Seine Natur als m-Kresyldiphenylcarbinol der in der Überschrift angegebenen Konstitutionsformel folgt aber aus den im Folgenden beschriebenen Derivaten.

Der in Kalilauge unlösliche Anteil konnte bisher nicht näher studiert werden, da er noch in zu geringer Menge vorlag. Aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert, schmilzt er bei 145–146°.

Die nähere Untersuchung des Niederschlages (etwa 1,4 g) welches sich aus der Mutterlauge A des rohen Carbinols bei mehrtägigem Stehen abgeschieden hatte, hat ihn als das schwefelsaure Salz dieses Carbinols und zwar das saure o-Kresyldiphenylmethylsulfat erwiesen:

$$(C_6H_5)_2C—C_6H_3(CH_3).OH$$
$$|$$
$$O.SO_2OH$$

Es wurde gereinigt, indem es in Wasser gelöst und zu der filtrierten, klaren Lösung Schwefelsäure (oder auch Salzsäure [1]) hinzugesetzt wurde. Das wieder ausgeschiedene Produkt (farblose, mikroskopische Nadeln, die hygroskopisch sind und an der Luft sich wieder röten) wurde im Vakuum im Wägeröhrchen getrocknet und einer Schwefelbestimmung nach Carius unterworfen:

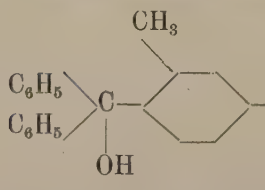
0,1932 g Substanz gaben
0,1172 g Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5S$:
S 8,33 %	8,64 %.

Bei dem erwähnten basischen Charakter des Triphenylcarbinols (Seite 8) ist die leichte Bildung und relative Beständigkeit dieses Sulfates verständlich.

Acet-m-kresyldiphenylcarbinol

(2-Methyl-4-acetoxytriphenylcarbinol),



[1]) Der ausfallende Niederschlag ist merkwürdiger Weise auch im letzteren Falle chlorfrei.

Die Acetylierung des m-Kresyldiphenylcarbinols wurde genau wie die des o-Isomeren vorgenommen (vergl. Seite 25).

Das Produkt krystallisiert aus Eisessig in weißen, wohl ausgebildeten Prismen, die bei 134-135° schmelzen. Sie lösen sich schon in der Kälte leicht in Benzol, Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Methylalkohol und beim Anwärmen leicht auch in gewöhnlichem Alkohol. In Ligroïn sind sie sehr schwer löslich und in kalter, verdünnter Kalilauge unlöslich.

Analyse:

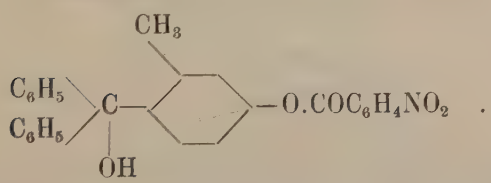
0,1604 g Substanz gaben
0,4674 g Kohlendioxyd und
0,0906 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
C	79,47 %	79,51 %
H	6,27 %	6,02 %.

Wie zu erwarten war, stimmen die erhaltenen Analysenzahlen wieder auf ein Monoacetylderivat (vergl. Seite 25 ff.).

m-Nitrobenzoyl-m-kresyldiphenylcarbinol

(2-Methyl-4[m-nitrobenzoxy]-triphenylcarbinol),



Die Nitrobenzoylierung wurde mit dem Rohprodukt des m-Kresyldiphenylcarbinols vorgenommen, wobei nach der Seite 29 besprochenen Methode verfahren wurde.

Zu bemerken ist, daß auch hier bei Verwendung einer 10prozentigen Natronlauge keine vollständige Lösung des Carbinols eintrat, die aber dann durch einen Zusatz von etwa 40 ccm Wasser bewirkt wurde. Das erhaltene Rohprodukt stellte eine gelbe, körnige Substanz dar, die getrocknet und aus Alkohol+Wasser umkrystallisiert wurde. So wurden zu Warzen vereinigte, mikroskopische, flache Prismen erhalten, die gepulvert und im Vakuum über Schwefelsäure gewichtskonstant gemacht wurden.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1662 g Substanz lieferten
5,2 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° und
712 mm Barometerstand.

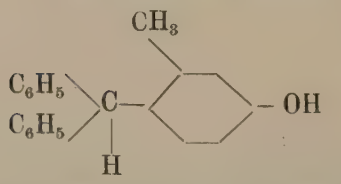
Gefunden:	Berechnet für $C_{27}H_{21}O_5N$:
N 3,37 %	3,19 %.

Die Analysenzahlen bestätigen wieder den Eintritt einer Nitrobenzoylgruppe.

Der Körper schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 154–155°. Er löst sich in der Kälte in Benzol, Äther und Chloroform, leicht auch in warmem Alkohol oder Eisessig.

m-Kresyldiphenylmethan

(2-Methyl-4-oxytriphenylmethan),



Nun wurde das m-Carbinol reduziert. Der dabei eingeschlagene Weg war der auf Seite 35 angegebene.

Aus der vom überschüssigen Zink abfiltrierten essigsauren Lösung des Reduktionsproduktes schieden sich bei allmählichem Wasserzusatz, weiße Nadeln aus. Sie wurden aus Eisessig umkrystallisiert und in Form farbloser, mikroskopischer Prismen erhalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 121°. Die Substanz löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, Äther schon in der Kälte, in Ligroïn beim Erwärmen. Von verdünnter Kalilauge wird sie, zumal beim Erwärmen, leicht aufgenommen, nicht aber von Ammoniak. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit grünlichgelber Farbe. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug etwa 63 % der theoretisch möglichen Menge. Es wurde im Vakuum bis zum constanten Gewicht getrocknet und analysiert:

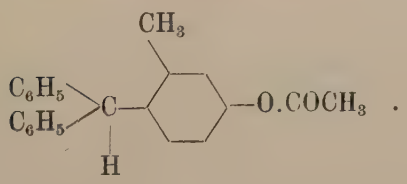
0,1821 g Substanz gaben
0,5836 g Kohlendioxyd und
0,1140 g Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{18}O$:
C	87,41 %	87,59 %
H	6,93 %	6,60 %.

Der Analyse zufolge liegt das erwartete m-Kresyldiphenylmethan vor.

Acet-m-Kresyldiphenylmethan

(2-Methyl-4-acetoxytriphenylmethan),



Schließlich wurde die vorstehende Verbindung in der Seite 37 angegebenen Weise acetyliert.

Es wurde ein gelbes, flockiges, krystallinisches Rohprodukt in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Aus Eisessig krystallisiert es in farblosen, konzentrisch gruppierten Prismen. Sie schmelzen bei 123°. In Benzol, Ligroïn, Eisessig, Äther, Chloroform sind sie leicht, schon in der Kälte, löslich, in Alkohol leicht erst beim Erwärmen, in verdünnter Kalilauge unlöslich.

Die Analyse des vorliegenden Körpers führte zu den erwarteten Zahlen :

0,1708 g Substanz
0,5231 g Kohlendioxyd und
0,1023 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{22}O_{20}O_2$:
C	83,52 %	83,54 %
H	6,65 %	6,33 %.

Weitere Versuche mit dem m-Kresyldiphenylcarbinol wurden bisher nicht angestellt, weil die Beschaffung des notwendigen Materials zu schwierig gewesen wäre.

Lebenslauf.

Am 10. Juni 1874 wurde ich, Benedict Zurbriggen in Sass-Balen (Kanton Wallis) als Sohn des Aloys Zurbriggen und seiner Ehegattin Maria Josepha, geb. Zurbriggen, geboren. Ich gehöre der katholischen Konfession an. Nachdem ich in Visp (Wallis), dem späteren Aufenthaltsorte meiner Eltern, die Primarschule besucht hatte, bezog ich zunächst das Gymnasium in Brig, dann das in Freiburg in der Schweiz, wo ich im Jahre 1895 das I. Maturitätsexamen bestand. Nach weiterem zweijährigen Studium am Lyceum zu Freiburg wurde ich im Oktober 1897 an der dortigen Universität immatrikuliert, wo ich Chemie und die verwandten Wissenschaften studierte und am 17. Juni 1903 die mündliche Doktorprüfung ablegte.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren;

Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Dhéré de Girard, Gockel, Kathariner, v. Kowalski Thomas-Mamert (†).

Allen meinen hoch verehrten Lehrern sei auch hier mein aufrichtigster Dank ausgesprochen.